

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-015364  
(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
G03G 9/083  
G03G 9/087  
// C09B 45/14  
C09B 45/16  
C09B 45/22

(21)Application number : 2001-196519

(71)Applicant :

CANON INC

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor :

IIDA HIDEITO  
KASUYA TAKASHIGE  
YUSA HIROSHI  
OGAWA YOSHIHIRO  
YAMAZAKI KATSUHISA  
MORIBE SHUHEI  
TANIGAWA HIROHIDE

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having improved low temperature fixability and anti-offsetting property, forming a high quality toner image, having fog-free stable electrostatic charge performance even in long-term lasting use and having excellent long-term preservability.  
SOLUTION: The toner comprises a bonding resin, a colorant and an organometallic compound, the organometallic compound is an azo iron compound formed from a monoazo compound having at least one substituent selected from alkyl and carbamoyl groups and two hydroxyl groups capable of bonding to iron atoms, and the bonding resin contains one or more members selected from the group comprising at least (i) a mixture of a vinyl resin having >1 to <100 mgKOH/g acid value and having an acrylic acid or methacrylic acid unit with a vinyl resin having a glycidyl group, (ii) a vinyl resin having >1 to <100 mgKOH/g acid value and having an acrylic acid or methacrylic acid unit and a glycidyl group and (iii) a vinyl resin in which an acrylic acid or methacrylic acid unit has reacted with a glycidyl group.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-15364

(P2003-15364A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/097		C 0 9 B 45/14	A 2 H 0 0 5
9/083		45/16	A
9/087		45/22	
// C 0 9 B 45/14		G 0 3 G 9/08	3 4 6
45/16			3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-196519(P2001-196519)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 飯田 英人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性と耐オフセット性を向上し、高品質なトナー画像を形成し、長期の耐久的な使用においてもカブリがなく安定した帯電性能を有し、長期の保存性に優れているトナーを提供することを課題とする。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤および有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、該結着樹脂が、少なくとも (i) 酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  を超え  $100 \text{ mg KOH/g}$  未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii) 酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  を超え  $100 \text{ mg KOH/g}$  未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び (iii) アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤および有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、

前記有機金属化合物は、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、

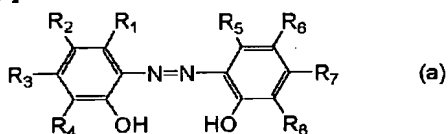
該結着樹脂が、少なくとも(i)酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii)酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び(iii)アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記アゾ化合物が少なくとも一つのアルキル基を置換基として持ち、結晶性であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記モノアゾ化合物が下記一般式

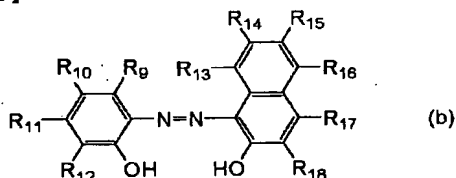
(a)、(b)または(c)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

【化1】



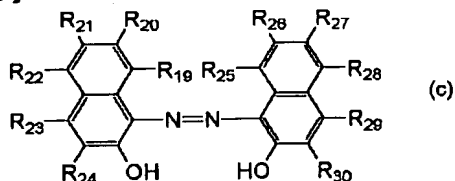
(式中R1~R8はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【化2】



(式中R9~R18はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【化3】

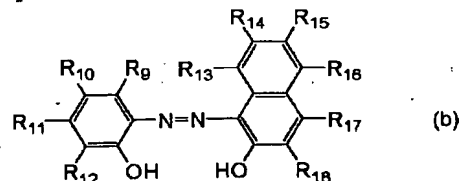


(式中R19~R30はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【請求項4】 前記モノアゾ化合物が下記一般式(b)

で表されることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

【化4】



(式中R9~R18はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、R13~R18のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【請求項5】 前記モノアゾ化合物が炭素数4~12のアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

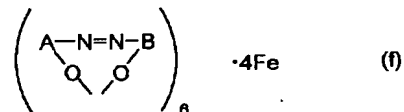
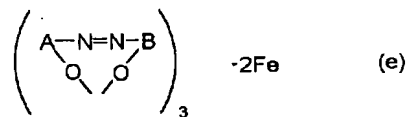
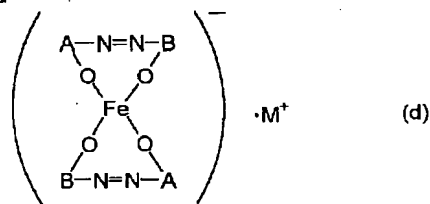
【請求項6】 前記モノアゾ化合物が炭素数6~10のアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項7】 前記モノアゾ化合物が炭素数4~12の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項8】 前記モノアゾ化合物が炭素数6~10の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項9】 前記アゾ鉄化合物は下記一般式(d)、(e)または(f)で表されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【化5】



(式(d)、(e)、(f)中A、Bはそれぞれ独立してo-フェニレンまたは1,2-ナフチレンを表し、少なくともAまたはBのいずれかに1個以上のアルキル基またはカルバモイル基を有する。また、A、Bはそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。Mはカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを

表す。)

【請求項10】 前記アゾ鉄化合物が前記結着樹脂100質量部に対し0.1~10質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該トナー中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、数平均分子量（ $M_n$ ）が1,000乃至40,000であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）が10,000乃至10,000,000であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナー中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域にメインピークを有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該トナー中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量50,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項13に記載のトナー。

【請求項15】 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域、分子量50,000乃至800,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項13に記載のトナー。

【請求項16】 該分子量分布において、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることを特徴とする請求項11乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.1乃至50mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 前記着色剤は磁性酸化鉄であり、結着樹脂100質量部に対して20~200質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 前記磁性酸化鉄は、磁性酸化鉄を基準として異種元素を0.05~10質量%の割合で含有することを特徴とする請求項19に記載のトナー。

【請求項21】 前記異種元素がマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウから選択される元素であることを特徴とする請求項20に記載のトナー。

【請求項22】 重量平均径が2.5~10 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録などの画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するためのトナーまたはトナージェット方式の画像形成方法に使用されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】トナーは、現像されるべき静電潜像の極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。トナーに電荷を保有させるためにはトナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することもできるが、この方法ではトナーの帯電が安定しないので、濃度の立ち上がりが遅く、カブリが生じ易い。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、荷電制御剤がトナーに添加される。

【0003】今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤は、負摩擦帯電性荷電制御剤として、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等が知られている。正摩擦帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0004】しかしながら、荷電制御剤として用いられるアゾ染料構造の金属錯体の多くは、一般に安定性に乏しく、例えば、機械的な摩擦や衝撃、温度や湿度条件の変化、電気的衝撃、光照射等により分解または変化して初期の荷電制御性が失われ易い。また、実用レベルの帯電付与性を有するものであっても電荷の安定性への問題、製造方法等の違いにより荷電制御効果を持たない不純化学物質を含むことが多く、品質の安定性及び信頼性等の点で諸問題を残していた。

【0005】特開平9-169919号公報に開示されているモノアゾ染料の金属錯塩化合物は摩擦帯電付与という観点からは優れたものであるが、環境変動、経時、使用状況に関わらず安定した現像が得られ、過剰なライン画像へのトナー載りを抑制するまでには至っていない。

【0006】特開平11-7164号公報に開示されているアモルファス状の金属錯塩は、トナー中での分散性、及び帯電性には優れたものであるが、比較的軟らか

いたために、トナーの長期の使用によって感光体へのトナーの付着、トナーの劣化が進んで現像性が徐々に低下するなどの問題があった。

【0007】一方、トナー像を紙等の転写シート上に定着する工程に関して、種々の方法や装置が提案、開発されているが、現在もっとも一般的な方法は熱ローラによる加熱圧着方式である。熱ローラによる加熱圧着方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラ表面に、被定着シートのトナー画像を加圧下で接触しながら通過させることにより定着を行うものである。この方法は、熱ローラの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率が高くて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0008】しかし、上述の従来多用されてきた熱ローラ定着方式は、転写材の通過あるいは他の外的要因で熱ローラの温度が変動することによる定着不良、また、加熱ローラへトナーが移転する、いわゆるオフセット現象を防止するために、加熱ローラを最適な温度範囲に維持する必要があり、このためには加熱ローラあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を必要とすると共に、画像形成装置の大型化や機内昇温を招く結果となる。

【0009】そこで、従来から、定着ローラ表面にトナーを付着させない、あるいは低温定着性を向上させる目的で、各種各様の手段が提案されてきた。例えば、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂などで形成し、更にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するために、シリコンオイルのような離型性の良い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要のため、やはり定着装置が複雑になり装置が大型化する等の問題点を有している。

【0010】従って、良好なトナー顔画像の転写材への定着性、およびオフセット防止等を達成しつつ、効率良い定着方法を実現するためには、上述のような定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが非常に大きくなる。

【0011】つまり、特にオフセット防止技術という観点からは、オフセット防止用液体の供給による耐オフセット方法は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が強く望まれているのが現状である。そこでトナー自体の離型性を増すために、加熱時に十分溶融するような低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のワックスを添加する方法も行われているが、オフセット防止には有効である反面、トナーの凝集性が増し、且つ帯電特性が不安定となることから耐久時における現像性の低下を招きやすい。

そこで、この他の方法としてバインダー樹脂に改良を加える工夫がいろいろと試みられている。

【0012】例えば、オフセットを防止するためにトナー中のバインダー樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )や分子量を高め、トナーの溶融粘弾性を向上させる方法も知られている。しかしながら、このような方法でオフセット現象を改善した場合、現像性にはさほど影響は与えないが定着性が不十分となり、高速現像化や省エネルギー化において要求される低温度下での定着性、すなわち低温定着性が劣るという問題が生じる。

【0013】トナーの低温定着性を改良するには、溶融時におけるトナーの粘度を低下させ定着部材との接触面積を大きくする必要があり、このために使用するバインダー樹脂の $T_g$ や分子量を低くすることが要求される。

【0014】すなわち、低温定着性と耐オフセット性とは相反する一面を有することから、これら機能を同時に満足するトナーの開発は非常に困難である。

【0015】この問題を解消するために、例えば特公昭51-23354号公報には、架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが開示され、更にはビニル系重合体において、 $T_g$ 、分子量及びゲルコンテンツを組み合わせたブレンド系のトナーが多数提案されている。

【0016】このような架橋されたビニル系重合体あるいはゲル分を含有するトナーは、耐オフセット性においては優れた効果を示す。しかし、これらを含有させるにあたり、トナー原材料としてこの架橋されたビニル系重合体を用いると、トナー製造時の溶融混練工程にて、重合体中の内部摩擦が非常に大きくなり、大きなせん断力が重合体にかかる。このために多くの場合、分子鎖の切断が起こり、溶融粘度の低下を招き、耐オフセット性に悪影響を与える。

【0017】そこで、これを解決するために、特開昭55-90509号公報、同57-178249号公報、同57-178250号公報、同60-4946号公報では、カルボン酸を有する樹脂と金属化合物をトナー原材料として用い、溶融混練時に加熱反応させ、架橋重合体を形成させてトナー中に含有させることが紹介されている。

【0018】また、ビニル系樹脂単体と更に特異なモノエステル化合物とを必須構成単位とするバインダーと多価金属化合物とを反応させ、金属を介して架橋することが特開昭61-110155号公報、同61-110156号公報に開示されている。

【0019】また、特開昭63-214760号公報、同63-217362号公報、同63-217363号公報、同63-217364号公報では、低分子量と高分子量の2群に分かれる分子分布を有し、低分子側側に含有されたカルボン酸基と多価金属イオンを反応させ架橋させる(溶液重合して得られた溶液に金属化合物の

分散液を加え、加温して反応させる)ということが開示されている。

【0020】また、特開平2-168264号公報、同2-235069号公報、同5-173363号公報、同5-173366号公報、同5-241371号公報では、結着樹脂中の低分子量成分と高分子量成分の分子量、混合比、酸価およびその比率を制御し、定着性、耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0021】また、特開昭62-9256号公報では、分子量と樹脂酸価が異なる2種類のビニル系樹脂をブレンドしたトナー用バインダー組成物について開示されている。

【0022】また、特開平3-63661号公報、同3-63662号公報、同3-63663号公報、同3-118552号公報では、カルボキシル基含有ビニル共重合体とグリシジル基含有ビニル共重合体に金属化合物を反応させて架橋させるということが開示されている。

【0023】また、特開昭62-194260号公報、特開平6-11890号公報、同6-222612号公報、同7-20654号公報、同9-185182号公報、同9-244295号公報、同9-319410号公報、同10-87837号公報、同10-90943号公報では、グリシジル基含有樹脂を架橋剤として用い、カルボキシル基含有樹脂より構成される樹脂組成物において、分子量分布、ゲル分、酸価、エポキシ価などを制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0024】上に述べたこれらの提案は、耐オフセット性向上に対して優れた効果がある。しかし、より高いプロセススピードの系においては、高温環境下での吸湿、低湿環境下でのチャージアップの抑制、それに伴うトナー担持体上での鎖状トナーの形成状態など改良の余地を残している。また、簡便かつ省エネルギー化定着器の世情もあいまって低温定着性、耐オフセット性についても更なる向上が必要とされている。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題点を解消したトナーを提供することを課題とする。

【0026】すなわち、本発明は、低温定着性と耐オフセット性を向上し、高品質なトナー画像を形成し、長期の耐久的な使用においてもカブリがなく安定した帯電性能を有し、長期の保存性に優れているトナーを提供することを課題とする。

【0027】また、本発明は、トナー粒子中で各成分が均一に分散しており、長期間の使用においても、初期と同様な優れた画像特性を持つトナーを提供することを課題とする。

【0028】また、本発明は、高速なプロセススピードにおいてもトナーの低温定着性と高耐久性を両立するト

ナーを提供することを課題とする。

【0029】また、本発明は、長期の使用にわたって感光体へのトナー融着を防ぎ、初期と同等の優れた画像特性を長期の使用において有するトナーを提供することを課題とする。

【0030】さらに、本発明は、ライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し、より高解像、高精細画像の形成が可能で消費量の少ないトナーを提供することを課題とする。

【0031】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するためにトナーの組成について鋭意研究を重ねた結果、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物を荷電制御剤としてトナーに用い、且つ結着樹脂が少なくとも(i)酸価が $1\text{mg KOH/g}$ を超え $100\text{mg KOH/g}$ 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii)酸価が $1\text{mg KOH/g}$ を超え $100\text{mg KOH/g}$ 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び(iii)アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを有することにより、長期に亘るトナーの帯電安定性やトナー混合時の帯電均一性を維持しつつ、高温高湿、低温低湿環境下においても良好な帯電性を示し、ライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し消費量の少ないトナーが得られることを見いだした。

【0032】すなわち、本発明のトナーは以下の通りである。

【0033】(1) 結着樹脂、着色剤および有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、且つ該結着樹脂が少なくとも(i)酸価が $1\text{mg KOH/g}$ を超え $100\text{mg KOH/g}$ 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii)酸価が $1\text{mg KOH/g}$ を超え $100\text{mg KOH/g}$ 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び(iii)アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを有することを特徴とするトナー。

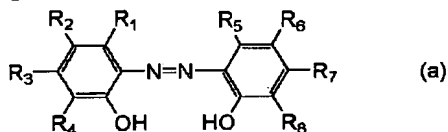
【0034】(2) 前記アゾ鉄化合物が少なくとも一つのアルキル基を有し結晶性であることを特徴とする

(1)のトナー。

【0035】(3) 前記モノアゾ化合物が下記一般式(a)、(b)または(c)で表されることを特徴とする(1)または(2)のトナー。

【0036】

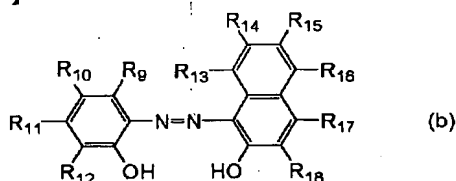
【化6】



(式中R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【0037】

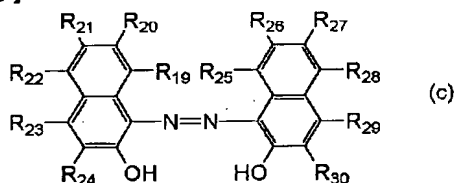
【化7】



(式中R<sub>9</sub>~R<sub>18</sub>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【0038】

【化8】

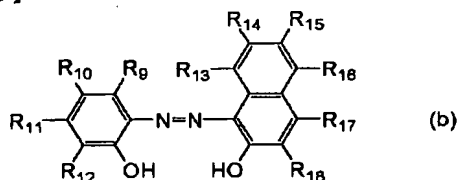


(式中R<sub>19</sub>~R<sub>30</sub>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【0039】(4) 前記モノアゾ化合物が下記一般式(b)で表されることを特徴とする(1)または(2)のトナー。

【0040】

【化9】



(式中R<sub>9</sub>~R<sub>18</sub>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、R<sub>13</sub>~R<sub>18</sub>のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【0041】(5) 前記モノアゾ化合物が炭素数4~12のアルキル基を置換基として有することを特徴とする(1)~(4)のいずれかのトナー。

【0042】(6) 前記モノアゾ化合物が炭素数6~1

0のアルキル基を置換基として有することを特徴とする(5)のトナー。

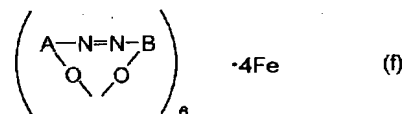
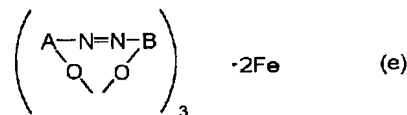
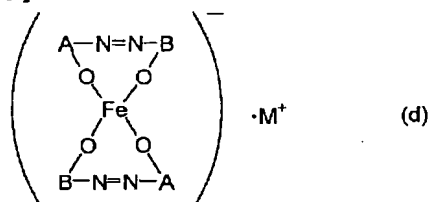
【0043】(7) 前記モノアゾ化合物が炭素数4~12の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする(5)のトナー。

【0044】(8) 前記モノアゾ化合物が炭素数6~10の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする(5)のトナー。

【0045】(9) 前記アゾ鉄化合物は下記一般式(d)、(e)または(f)で表されることを特徴とする(1)~(8)のいずれかのトナー。

【0046】

【化10】



(式(d)、(e)、(f)中A、Bはそれぞれ独立してo-フェニレンまたは1,2-ナフチレンを表し、少なくともAまたはBのいずれかに1個以上のアルキル基またはカルバモイル基を有する。また、A、Bはそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。Mはカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを表す。)

【0047】(10) 前記アゾ鉄化合物が前記結着樹脂100質量部に対し0.1~10質量部含有されていることを特徴とする(1)~(9)のいずれかのトナー。

【0048】(11) 該トナー中のテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布において、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が1,000乃至40,000であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が10,000乃至10,000,000であることを特徴とする(1)~(10)のいずれかのトナー。

【0049】(12) 該トナー中のテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域に少なく

とも一つのメインピークを有することを特徴とする

(1)～(11)のいずれかのトナー。

【0050】(13) 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量50,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする

(1)～(12)のいずれかのトナー。

【0051】(14) 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする(13)のトナー。

【0052】(15) 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域、分子量50,000乃至800,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする(13)のトナー。

【0053】(16) 該分子量分布において、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかのトナー。

【0054】(17) 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有することを特徴とする(1)～(16)のいずれかのトナー。

【0055】(18) 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.1乃至50mg KOH/gであることを特徴とする(1)～(17)のいずれかのトナー。

【0056】(19) 前記着色剤は磁性酸化鉄であり、結着樹脂100質量部に対して20～200質量部含有されていることを特徴とする(1)～(18)のいずれかのトナー。

【0057】(20) 記磁性酸化鉄は、磁性酸化鉄を基準として異種元素を0.05～10質量%の割合で含有することを特徴とする(19)のトナー。

【0058】(21) 前記異種元素がマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウから選択される元素であることを特徴とする(20)のトナー。

【0059】(22) 重量平均径が2.5～10 $\mu$ mであることを特徴とする(1)～(21)のいずれかのトナー。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0061】本発明者らは、鋭意検討の結果、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物を荷電制御剤とし

てトナーに用い、且つ結着樹脂が少なくとも酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、及びアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有することにより、長期に亘るトナーの帯電安定性やトナー混合時の帯電均一性を維持しつつ、高温高湿、低温低湿環境下においても良好な帯電性を示し、ライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し消費量の少ないトナーが得られることを見いだした。

【0062】本発明で用いられるアゾ鉄化合物はトナー中での分散性が良好であり、トナーの帯電量分布を均一とすることができ、安定した帯電の立ち上がりや良好な現像性をトナーに付与することができる。また、本発明のトナーは結着樹脂成分が特定の酸価のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を有するか、特定の酸価のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットをグリシジル基とともにビニル樹脂に有するか、アクリル酸またはメタクリル酸ユニットをとグリシジル基とが反応したビニル樹脂を有することにより、トナーとしての帯電特性及び粉体特性を損なうことなく、更に良好な定着性能が達成される。また、上記モノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物は少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基を有しているため、トナーの結着樹脂と馴染みやすく十分な分散状態を得ることができる。このため、トナーを耐久的に使用した場合に生じるモノアゾ化合物のトナー中における分散不良に起因する耐久後半での現像性の低下を引き起こすことがなく、長期にわたって良好な現像性をトナーにもたすことができる。また、アクリル酸・メタクリル酸の酸基とグリシジル基のエポキシ基及びアゾ鉄化合物の相互作用によりトリボを適度な状態に維持することができ、トナー担持体上での穂立ちをコントロールすることでドラム上へのトナーの飛びすぎを抑制する。この効果により飛び散りなどの画質向上もあるが最も消費量の減少に効果をもたらしている。

【0063】また、本発明のアゾ鉄化合物は、結晶性であることが、トナーの長期の耐久使用時の現像性の低下を抑えられるという点において好ましい。アゾ鉄化合物が結晶性であることによって比較的硬くなり、長期の使用による劣化を抑えられる。また、硬いことによりトナー表面の摩擦帯電性も向上し、より高い現像性をトナーにもたすことができる。従来、結晶性のアゾ鉄化合物をトナーに用いると、硬いために感光体を傷つけたりトナー粒子から脱落しやすい等の問題点があったが、本



発明のアゾ鉄化合物はアルキル基を有していることが好ましくトナー中で十分な分散性が得られ、アゾ鉄化合物のトナーからの脱落を抑制し、且つ、耐久使用時にトナー表面でのアゾ鉄化合物の露出度が増加することを抑えられるので、感光体に傷をつけることもない。更に本発明のトナーはTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布が特定の分子量分布を有する、またはトナー中の結着樹脂中に特定のTHF不溶分を含有する特徴も併せ持ちトナーの製造工程において特定された分子量分布を有するTHF可溶分及びTHF不溶分が相互分散する。その結着樹脂が有する粘度は、結晶性のアゾ鉄化合物とトナー中の他の成分の分散性と保持性を高めるのに適度であり、トナー中での結晶性のアゾ鉄化合物の分散性を長期に渡って維持することができる。

【0064】アゾ鉄化合物が結晶性であることは、アゾ鉄化合物のX線回折スペクトルを分析することによって確認できる。X線回折スペクトルが結晶性であることを示すというのは、X線回折パターンが図1のように顕著な回折ピークを示すことを意味する。具体的には、 $2\theta = 10^\circ$  乃至  $20^\circ$  ( $\theta$ はブラッグ角)の範囲におけるアゾ鉄化合物のX線回折スペクトルについて多重ピーク分離法により算出した全体の強度の総計に対する結晶部分の強度の総計の比率(結晶化度)が60%を超える結晶性を有するものを「結晶性である」、と本発明においては定義する。

【0065】本発明のアゾ鉄化合物が本発明で定義する結晶性のものであるかどうかの確認は、例えば次の条件で測定することができる。

【0066】アゾ鉄化合物を、例えば株式会社マックスイエンス社製のX線回折装置 MXP<sup>3</sup>システムにより、CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルを測定する。そのX線回折スペクトルを $2\theta = 10^\circ$  乃至  $20^\circ$ の範囲( $\theta$ はブラッグ角)でスムージング処理したスペクトルを更に全体のスペクトルと結晶部分のスペクトルに分離する。その分離したチャートの各スペクトルについて $2\theta = 10^\circ$  乃至  $20^\circ$ の範囲( $\theta$ はブラッグ角)で結晶化度測定法により全体の強度の総計、及び結晶部分の強度の総計を求め、以下の式により結晶化度を算出する。特に結晶化度が高く、ピーク数が多いものについては、 $2\theta$ の範囲を $5^\circ$ 毎に細分化し、個々の範囲で結晶化度を求めた後に各範囲の平均値として求めればよい。

【0067】結晶化度(%) = (結晶部分の強度の総計 / 全体の強度の総計)  $\times 100$

【0068】結晶性の効果は、結晶化度が大きいほど高く、より良い耐久性を得るためには、結晶化度が70%以上であることが好ましく、さらには80%以上が好ましい。

【0069】本発明におけるアゾ鉄化合物を生成し得る上記モノアゾ化合物は、上記式(a)、(b)、(c)で示される化合物であることが、帯電の立ち上がりや、

画像濃度、カブリ、画質など現像性の安定を図るために好ましい。

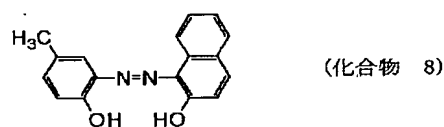
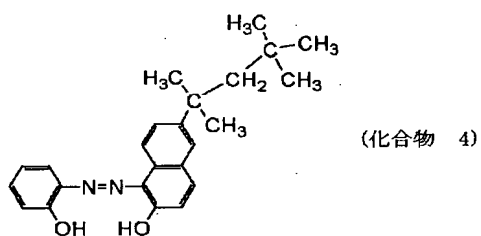
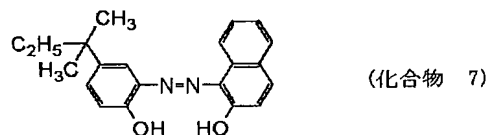
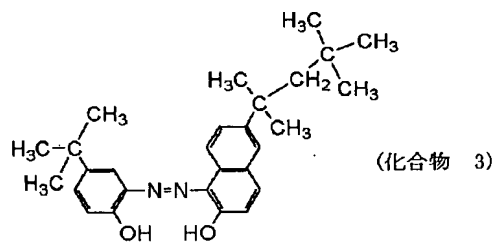
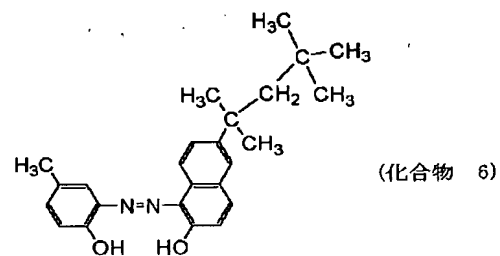
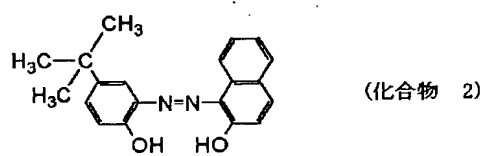
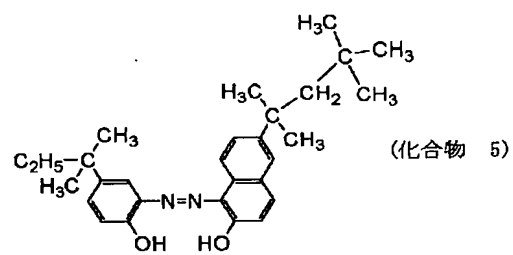
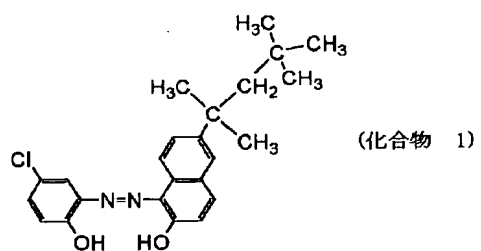
【0070】また、上記各モノアゾ化合物は、その分子中に少なくとも1つのアルキル基を置換基として有するものが好ましく、そのアルキル基の位置は特に限定されないが、上記式(b)においてR<sub>13</sub>~R<sub>18</sub>の位置にアルキル基を有することが、安定した帯電性をトナーに付与するという点から特に好ましい。

【0071】上記モノアゾ化合物のうち、中でも炭素数4~12、好ましくは6~10のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物が、高い帯電量を得、高画像濃度、忠実な潜像再現を得るために好ましい。炭素数4~12、好ましくは6~10のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物は、アルキル基の作用によりトナー中の結着樹脂との相溶性がより向上し、トナーの帯電性が安定する。より好ましくは炭素数4~12の3級アルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物であり、更に好ましくは炭素数6~10の3級アルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物であって、帯電保持能力が高まり、経時による変化がより小さくなり、また、トナー中でのより均一な分散が可能となり、トナーの帯電性がより均一なものとなる。また、アルキル基と共に、ハロゲン原子を置換基として一つ以上有していることも、化合物内の帯電分布を安定化させるという点において好ましい。

【0072】以下に、本発明で好ましく用いられるモノアゾ化合物の具体例を挙げる。

【0073】

【化11】

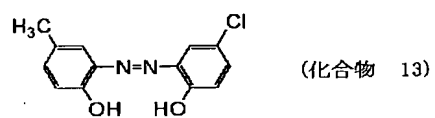
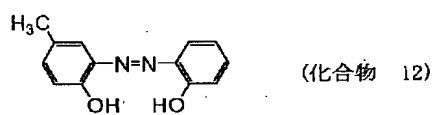
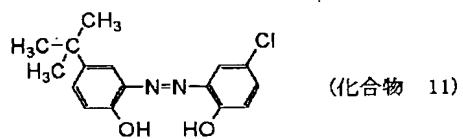
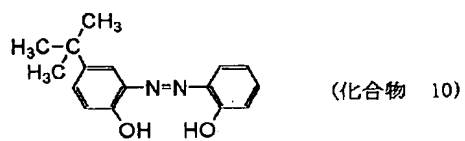
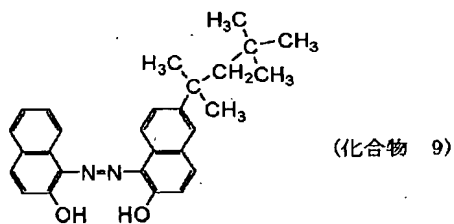


【0074】

【化12】

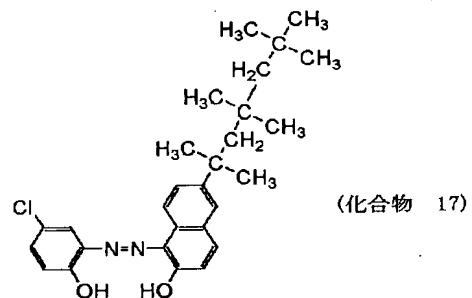
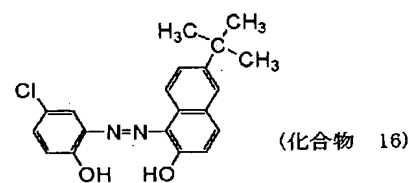
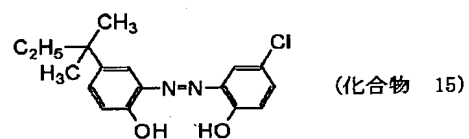
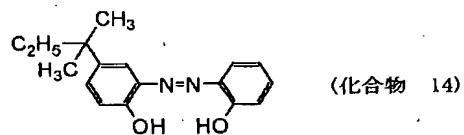
【0075】

【化13】



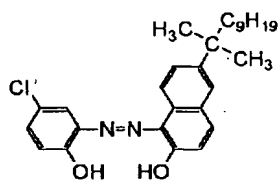
【0076】

【化14】

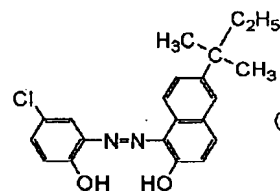


【0077】

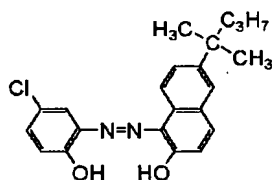
【化15】



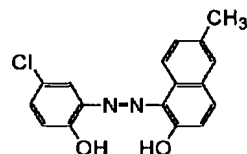
(化合物 18)



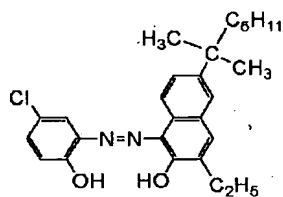
(化合物 22)



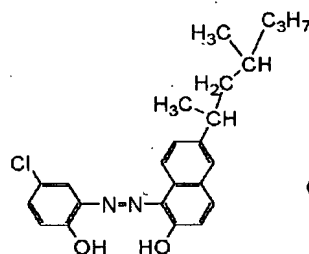
(化合物 19)



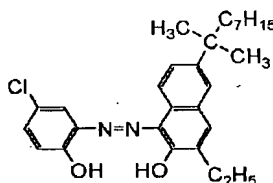
(化合物 23)



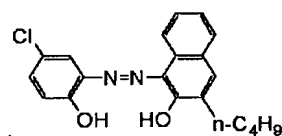
(化合物 20)



(化合物 24)



(化合物 21)



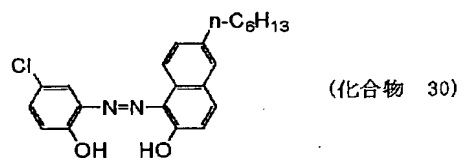
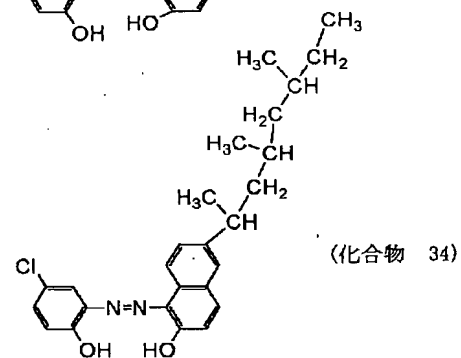
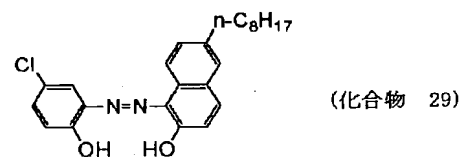
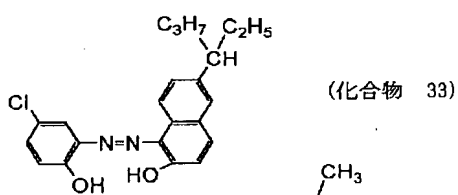
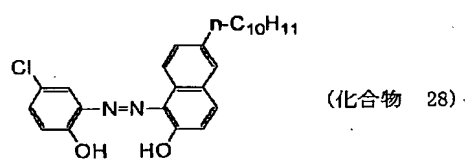
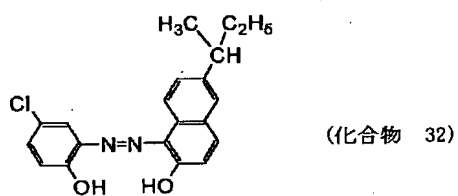
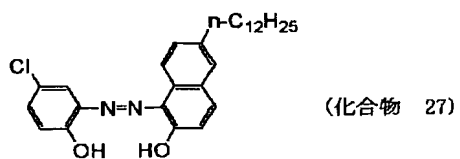
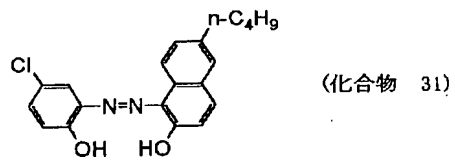
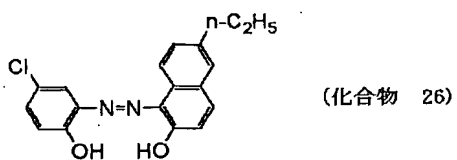
(化合物 25)

【0078】

【化16】

【0079】

【化17】

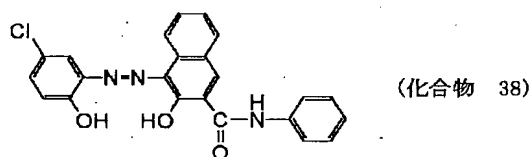
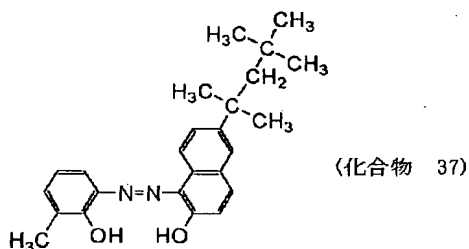
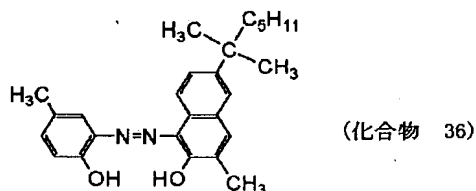
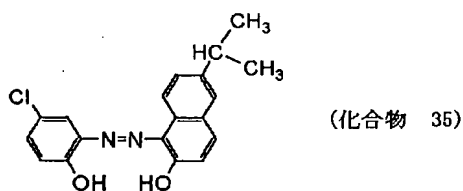


【0080】

【化18】

【0081】

【化19】



【0082】本発明におけるアゾ鉄化合物のトナーへの好ましい添加量としては、結着樹脂 100 質量部に対して 0.1～10 質量部、より好ましくは 0.5～5 質量部の範囲で用いられる。

【0083】また、本発明の化合物は従来技術の説明において述べたものを始めとして、従来よりトナーに一般に用いられる公知の荷電制御剤と組み合わせて使用してもよい。例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物などがあり、具体的にはアセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体などが挙げられる。その他、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類などのカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体などもあげられる。またビスフェノール類、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体なども用いられる。

【0084】荷電制御剤をトナーに含有させる方法として、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量は結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂 100 質量部に対して 0.1～

10 質量部、より好ましくは 0.1～5 質量部の範囲で用いられる。

【0085】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄とモノアゾ化合物の反応生成物であって、上記モノアゾ化合物が鉄原子に配位したアゾ鉄化合物である。このアゾ鉄化合物は鉄錯体、鉄錯塩、あるいはこれらの混合物であり、好ましくは上記一般式 (d)、(e)、(f) 等で表せるアゾ鉄化合物から選ばれるアゾ鉄化合物あるいはこれらの混合物である。本発明においては、モノアゾ化合物と鉄が反応していることによって、他の金属を用いた場合と比べて熱的、経時的により安定した化合物となり、トナーに良好な帯電性能を付与することができアルキル基を有することが好ましい。

【0086】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄原子と結合可能なモノアゾ化合物を、水および/または有機溶媒中（好ましくは有機溶媒中）で鉄化剤と反応させることにより得ることができる。

【0087】一般に、有機溶媒中で得られた反応生成物は、濾過後水洗するか、適当量の水に分散させ析出物を濾取して水洗し、乾燥させることにより取り出すことができる。このような鉄化反応に用いる有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル（モノグライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系、エーテル系、及びグリコール系有機溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスホキシド等の非プロトン性極性溶媒などの水に可溶な有機溶媒を挙げることができる。上記有機溶媒として好ましいものは、イソプロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールであり、結晶性のアゾ鉄化合物を合成するという点において好ましい。また、他の溶媒中で得られたアゾ鉄化合物を、上記有機溶媒中で再結晶させることも好ましい。

【0088】この有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、配位子として用いられる上記モノアゾ化合物に対して質量比で 2～5 倍量である。

【0089】また、上記鉄化剤として好適なものの例としては、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等が挙げられる。鉄化剤は、一般に、配位子となるモノアゾ化合物 1 モルに対して、鉄原子当量で 1/3～2 当量、好ま

しくは1/2~2/3当量が用いられる。

【0090】本発明のトナーは特定の分子量分布を有しているために適度な硬さを有するので、硬く、滑り性に富んでいる。本発明のアゾ鉄化合物は高い帯電性能を有するが故に付着性も高く、感光体へのトナー融着を誘発する場合があるが、本発明のトナーは滑り性に富んでいるので、高温高湿環境下のようなトナーの付着性が高くなるような場合においても、長期の使用にわたって感光体へのトナー付着を引き起こすことがない。

【0091】また、本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、数平均分子量が好ましくは1,000乃至40,000、更に好ましくは2,000乃至20,000、特に好ましくは3,000乃至15,000であることが良く、重量平均分子量が好ましくは10,000乃至100,000、更に好ましくは20,000乃至50,000、特に好ましくは30,000乃至100,000であることが良い。

【0092】本発明のトナーのTHF可溶分のGPCのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスをとることができる。

【0093】該分子量分布で各平均分子量が上記範囲内であることにより、良好な定着性と耐ブロッキング性を達成することができる。数平均分子量が1,000未満の場合又は重量平均分子量が10,000未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化し、数平均分子量が40,000を超える場合又は重量平均分子量が100,000を超える場合には、十分な定着性の向上を得ることが難しくなる。

【0094】本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、好ましくは分子量4,000乃至30,000の領域にメインピークを持つのが良く、さらに好ましくは分子量5,000乃至20,000の領域にメインピークを持つのが良い。これにより、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をいずれも向上させることができる。メインピークが分子量4,000未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化傾向にあり、分子量30,000を超える場合には、良好な定着性が減少傾向にある。

【0095】また、本発明のトナー中のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000に少なくとも一つのピークを持ち、分子量50,000乃至100,000に少なくとも1つ以上のピークを持つことが好ましく、更に好ましくは、分子量80,000乃至100,000、000である。更には分子量50,000乃至80,000及び分子量80,000乃至100,000のそれぞれに少なくとも一つのピークを有することが好ましい。

【0096】本発明のトナーのTHF可溶分のGPCクロマトグラムにおいて、上記のピークプロファイルを示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をいずれも向上させることができる。

【0097】分子量4,000乃至30,000に少なくとも一つのピークを持つことにより、良好な定着性及び耐ブロッキング性を達成することができ、好ましくは分子量5,000乃至20,000である。ピークが分子量4,000乃至30,000の領域には存在せず、分子量4,000未満の領域に存在する場合には、耐ブロッキング性が悪化傾向にあり、分子量30,000を超える領域に存在する場合には、良好な定着性を得るのが難しくなる。分子量50,000乃至100,000に少なくとも一つ以上ピークを持つ場合、良好な耐オフセットが達成される。

【0098】さらに、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることが好ましい。ピーク面積が5%未満の場合、トランスペアレンシー（トラベン）からトナーが剥離しやすく、一方40%を超える場合には、優れた定着性の向上を達成することが困難になりやすい。

【0099】尚、本発明において、全体のピーク面積とは、分子量800以上の領域のピーク面積をいう。

【0100】分子量4,000乃至30,000の領域にあるピークが最大のピーク（メインピーク）であることは定着性向上の観点から好ましい。

【0101】分子量800,000乃至100,000の領域にあるサブピークは、結着樹脂の架橋反応により生成した成分であり、耐オフセット性に対して十分な効果を得ることができ、更に分子量100,000乃至800,000未満の領域にピークを有する場合には、熔融粘度差の大きい分子量4,000乃至30,000の成分と分子量800,000乃至100,000の成分やTHF不溶分のトナー中における分散性を良好にして現像性が良好になり、各定着特性を効果的に発揮する。

【0102】本発明のトナーの樹脂成分は、0.1乃至60質量%でTHF不溶分を含んでいてもよく、耐オフセット性が向上する。

【0103】トナーの樹脂成分中のTHF不溶分は、5乃至60質量%含有するとき、定着ローラなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に熱ロール定着器搭載マシンに適用された場合、定着ローラ及び加圧ローラなどの加熱部材へのトナーのオフセット量が激減し、事実上汚れが発生しないため、そのクリーニング部材であるウェブを取り付ける必要が無くなり、クリーニング部材レス定着器を実現できる。このような利点から、熱ロール方式以外のフィルムを介した定着方式でありウェブを持たないサーフ定着方式にも好適に使用される。また、定着ローラからの定着画像の離型性が良く、先端部

に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラあるいは定着フィルムに付着した場合でも、被定着シートを1枚通過させるだけで、この付着トナーの大部分を排出することができ、裏汚れを最小限にとどめることができる。

【0104】トナーの樹脂成分中のTHF不溶分を5乃至60質量%で含有すると、定着性と耐オフセット性をバランスよく向上させることができ、好ましくは7乃至55質量%、より好ましくは9乃至50質量%、更に好ましくは10乃至45質量%であることが良く、定着ローラなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に高速機に適用された場合、定着ローラなどの加熱部材などへのトナーのオフセット量が低減し、そのクリーニング部材であるウェブなどの消費量の低減や長寿命化などに効果がある。逆に朝一などでのクリーニング部材からのトナーの再転写による裏汚れに対しても効果がある。さらに、定着ローラからの定着画像の離型性が良く、先端部に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラに付着しクリーニング部材に多量に回収されたとしても、紙への再転写が少なく裏汚れを最小限にすることができる。

【0105】THF不溶分が5質量%未満の場合は、上記優れた効果の発現が減少し始めてしまい、60質量%を超える場合には、定着性が悪化するだけでなく、トナー中において帯電性が不均一になり易い。

【0106】また、本発明のトナーは定着加圧ローラのトナーによる汚染が軽減する効果を持つ。そのメカニズムは、THF不溶分とGPC特性より生まれる微妙な粘度バランスにある結着樹脂中にアゾ鉄化合物が良好な分散状態を形成することでワックスのトナー表面への露出が増加し定着ローラや加圧ローラからの離型性があるためと考えられる。

【0107】本発明のトナーのガラス転移温度( $T_g$ )は50~70℃が好ましい。 $T_g$ が50℃未満の場合、耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合は定着性が低下する。

【0108】本発明において、トナー及び結着樹脂のTHFを溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0109】<GPCによる分子量分布の測定>40℃のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 $\mu$ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出

した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL)、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0110】試料は以下の様にして作製する。

【0111】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ(試料の合一体が無くなるまで)、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.2~0.5 $\mu$ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2(東ソー社製)などが使用できる。)を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が、0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0112】本発明において、トナー中の樹脂成分のTHF不溶分及び原料結着樹脂のTHF不溶分は以下のようにして測定される。

【0113】<THF不溶分の測定>結着樹脂及びトナー0.5~1.0gを秤量し(W1g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙社製No.86R)を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W2g)。トナー中の燃焼残灰分の重さを求める(W3g)。

【0114】燃焼残灰分は以下の手順で求められる。予め精秤した30mlの磁性るつぼに約2.0gの試料を入れ精秤し、試料の質量(Wa)gを精秤する。るつぼを電気炉に入れ約900℃で3時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケーター中に一時間以上放冷させた後、るつぼ質量を精秤する。ここから燃焼残灰分(Wb)gを求める。

【0115】

$(Wb/Wa) \times 100 = \text{燃焼残灰分含有率(質量\%)}$

【0116】この含有率から試料中の燃焼残灰分の重さが求められる。THF不溶分は下記式から求められる。

【0117】

【数1】



$$\text{THF不溶分} = \frac{(W1 - (W3 + W2))}{W1 - W3} \times 100 (\%)$$

【0118】結着樹脂の場合、THF不溶分を下記式から求めても良い。

【0119】

【数2】

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W1 - W2)}{W1} \times 100 (\text{質量}\%)$$

【0120】本発明において、トナーのTHF可溶成分及び結着樹脂の酸価（JIS酸価）は、以下の方法により求める。

【0121】＜酸価の測定＞基本操作はJIS K-0070に準ずる。

1) 試料は予め可溶成分以外の添加物を除去して使用するが、トナー及び結着樹脂中の可溶成分の含有量（着色剤、結着樹脂中の不溶分など）を予め求めておく。試料の粉砕品0.5～2.0（g）を精秤し、トナー又は結着樹脂の可溶成分の重さをW（g）とする。

2) 300（ml）のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（4／1）の混合液150（ml）を加え溶解する。

3) 0.1mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400（win workstation）とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる）。

4) この時のKOH溶液の使用量をS（ml）とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB（ml）とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

$$\text{【0122】酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0123】本発明のトナーのガラス転移温度の測定方法を以下に示す。

【0124】＜トナーのガラス転移温度の測定＞トナーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、示差走査熱量計（DSC測定装置）、DEC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0125】測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0126】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常温下で測定を行う。

【0127】この昇温過程で、温度40～100℃の範囲において比熱変化が得られる。

【0128】このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるトナーのガラス転移温度T<sub>g</sub>とする。

【0129】本発明において、トナーは、結着樹脂が少なくとも酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、及びアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有する。

【0130】このようなアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するモノマーは単独あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより、該アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂を得ることができる。

【0131】本発明のトナーは、結着樹脂が少なくとも酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、及びアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーと、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物を荷電制御剤を含有し両者が適度な分散状態を保持していることにより、適度で均一な摩擦帯電を得ることができ、且つ過剰な帯電を抑制するという優れた特性を有することを見出した。

【0132】アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の酸価は1乃至100mg KOH/gを特徴とする。1mg KOH/g未満の場合、カルボキシ基とグリシジル基との架橋反応部位が少なくなるため、架橋構造が少なく、良好な耐オフセット性が達成されにくくなる。100mg KOH/gを超える場合には、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が過剰になり、画像濃度が低下し、カブリが増加する。均一且つ適度なトナーの帯電のバランスがとられていることで、トナー担持体上におけるブロッच発生や過剰帯電による凝集現象の加速を抑えトナー流動性、搬送性、クリーニング性の向上

も付加され現像プロセスの円滑な構成が可能となる。

【0133】アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は40~70℃が好ましい。 $T_g$ が40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

【0134】アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂において、数平均分子量は、良好な定着性を達成するため、1,000乃至40,000が好ましく、重量平均分子量は、良好な耐オフセット性及耐ブロッキング性を達成するため、10,000乃至1,000,000が好ましい。

【0135】アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂において、低分子量成分のピーク分子量は、良好な定着性を達成するため、4,000乃至30,000が好ましく、高分子量成分のピーク分子量は良好な耐オフセット性及び耐ブロッキング性を達成するため、50,000乃至1,000,000が好ましい。低分子量成分及び高分子量成分共に上記分子量分布の範囲を満たす場合に、低温定着性と耐オフセット性の両方を更に高度に達成できる。

【0136】更に、トナー構成成分の分散を向上させるために、該ビニル樹脂はTHF不溶分が10質量%以下であることが好ましく、更には5質量%以下であることが良い。

【0137】高分子量成分共重合体の合成方法として本発明に用いることのできる重合法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0138】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体 (モノマー) を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相 (重合体と単量体からなる油相) と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0139】しかし、添加した乳化剤のため重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合法が好都合である。

【0140】懸濁重合法においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下 (好ましくは10~90質量部) で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般

に水系溶媒100質量部に対して0.05~1質量部で用いられる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0141】樹脂組成物の調製に使用される高分子量重合体は、本発明の目的を達成する為に以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0142】多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス- (*t*-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、トリス- (*t*-ブチルパーオキシ) トリアジン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリクアシッド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス- (4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-*t*-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイドの如き1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシイソプロピルマレートの如き1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0143】これらの内、より好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス- (4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、及び*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0144】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、二官能または単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低い半減期10時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0145】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、ジクミルパーオキシ

ド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルパーオキシクメン、ジ-tert-ブチルパーオキシドの如き有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼンの如きアゾおよびジアゾ化合物が挙げられる。

【0146】これらの重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

【0147】これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.01~10質量部で用いるのが好ましい。

【0148】低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂中の低分子量成分を得るには好ましい。

【0149】溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール又はベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70~230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30質量部~400質量部で行うのが好ましい。

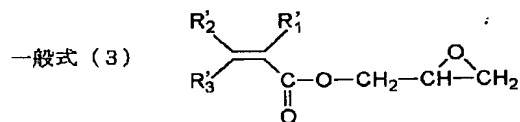
【0150】更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

【0151】グリシジル基を有するビニル樹脂を構成するグリシジル基ユニットを有するモノマーとしては、ビニル基とエポキシサイドを有する化合物であれば良く、例えば、グリシジルアルコールと不飽和カルボン酸のエステル、不飽和グリシジルエーテルなどである。例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 $\beta$ -メチルグリシジル、メタクリル酸 $\beta$ -メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル、アリル $\beta$ -メチルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0152】特に、下記一般式(3)で表わされるグリシジルモノマーが好ましく用いられる。

【0153】

【化20】



(式中、 $\text{R}'_1$ 、 $\text{R}'_2$ 及び $\text{R}'_3$ は、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基を示す。)

【0154】このようなグリシジル基ユニットを有するモノマーは単独あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより該グリシジル基含有ビニル樹脂を得ることができる。

【0155】グリシジル基を有するビニル樹脂は、重量平均分子量(Mw)が、好ましくは2,000乃至100,000、より好ましくは2,000乃至50,000、更に好ましくは3,000乃至40,000であることが良い。Mwが2,000未満の場合、結着樹脂中の架橋反応において分子量が増大しても混練工程においての分子鎖切断が多く、耐オフセット性への効果が少なくなる場合がある。Mwが100,000を超える場合には、定着性に影響を及ぼすようになる場合がある。グリシジル基を有するビニル樹脂は、エポキシ価が0.05乃至5.0eq/kgのものが好ましい。0.05eq/kg未満の場合、架橋反応が起こりにくく、高分子量成分やTHF不溶分の生成量が少なく、耐オフセット性への効果が減少する。5.0eq/kgを超える場合、架橋反応は起こりやすくなる反面、混練工程においての分子鎖切断が多く、耐オフセット性への効果が減少する。

【0156】更に架橋反応をより効果的に行うために、該ビニル樹脂はTHF不溶分が10質量%以下であることが好ましく、更には5質量%以下であることが良い。

【0157】本発明のグリシジル基を有するビニル樹脂は、アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂中のカルボキシル基1当量に対して、グリシジル基が0.01乃至100.0当量、好ましくは0.03乃至10.0当量、更に好ましくは0.05乃至5.0当量の混合比率で用いられることが好ましい。

【0158】グリシジル基が0.01当量未満の場合、結着樹脂中において、架橋点が少なくなり、耐オフセット性などの架橋反応による効果が発現しにくくなる。また、100当量を超えると、架橋反応は起こりやすくなる反面、現像性への影響が出る場合がある。

【0159】グリシジル基含有ビニル樹脂のエポキシ価は、以下の方法により求める。

【0160】<エポキシ価の測定>基本操作はJISK-K-7236に準ずる。

(1) 試料を0.5~2.0(g)を精秤し、結着樹脂の重さをW(g)とする。

(2) 300(ml)のピーカーに試料を入れ、クロロ

ホルム10ml及び酢酸20mlに溶解する。

(3) この溶液に、臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液10mlを加える。

(4) 0.1mol/lの過塩素酸酢酸溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。(例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(workstation)とABP-410電動ビュレットを用い、の自動滴定が利用できる。)

(5) この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をS(ml)とし、同時にブランクを測定し、この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をB(ml)とする。

(6) 次式によりエポキシ価を計算する。fは過塩素酸酢酸溶液のファクターである。

$$【0161】 \text{エポキシ価 (eq/kg)} = 0.1 \times f \times (S - B) / W$$

【0162】 アクリル酸またはメタクリル酸ユニットおよびグリシジル基を有するビニル樹脂においては、数平均分子量は、良好な定着性を達成するため、1,000乃至40,000が好ましい。また、重量平均分子量は良好な耐オフセット性及び耐ブロッキング性を達成するため、10,000乃至1,000,000が好ましい。これらの分子量を持つ樹脂に対し、前述の如くの酸価とエポキシ価を導入することで目的とする樹脂が得られる。該ビニル樹脂において、トナー構成材料の分散性をよくするためにTHF不溶分が10質量%以下であることが好ましく、更には5質量%以下であることが良い。

【0163】 本発明のトナーは結着樹脂成分となっているアクリル酸及びメタクリル酸ユニットのカルボキシル基とグリシジル基が結着樹脂やトナーの製造工程における混練工程、所謂加熱工程において架橋反応を起こしている。その反応において鉄アゾ化合物は反応活性因子として有効に働いている。この架橋性成分は耐オフセット性の向上と現像性、耐久性に対して有利に働いている。

【0164】 アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有モノマー及びグリシジル基含有モノマーと共重合させるビニルモノマーは以下のものが挙げられる。

【0165】 例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン及びp-n-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロ

ピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸(2-エチルヘキシル)、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸ステアシル、アクリル酸(2-クロルエチル)、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニル系モノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0166】 これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましく、この場合、少なくともスチレン系共重合体成分又はスチレン-アクリル系共重合体成分を60質量%以上含有することが定着性や混合性の点で好ましい。

【0167】 本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、その他、下記の重合体の使用も可能である。

【0168】 例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テル

ベン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

【0169】以上のようなアクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有モノマーは、結着樹脂を構成する全モノマー100質量部に対し0.1~50質量部、好ましくは0.1~30質量部、より好ましくは0.2~15質量部添加すればよい。

【0170】本発明のトナーを磁性一成分トナーに適用する場合には、該トナーに磁性体が含有される。本発明において用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面或いは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

【0171】本発明に用いられる磁性体は、異種元素（鉄、酸素以外の元素）を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。本発明においては、これらの磁性酸化鉄は、トナーに良好な帯電性および磁気特性を付与すると同時に、着色剤としての役割も果たす。

【0172】上記磁性酸化鉄の中でも特に、リチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、イオウ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、インジウム、銀、パラジウム、金、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛及びガリウムが好ましい。最も好ましくは、異種元素としてマグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン及びイオウからなるグループから選択される元素を含む磁性酸化鉄である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0173】これらの元素は、磁性体生成時の鉄塩水溶液中に各々の元素の塩を混在させ、pH調整することにより粒子中に取り込むことが出来る。また、磁性体粒子生成後に、磁性体粒子を含むスラリー状の液のpH調

整、あるいは各々の元素の塩を添加しpH調整することにより粒子表面に析出させることが出来る。

【0174】これらの元素を有する磁性体は、結着樹脂に対し馴染みが良く、非常に分散性が良い。更に、この分散性の良さが、本発明で用いられるアゾ鉄化合物の分散性を向上することができ、本発明のアゾ鉄化合物の効果を十分に発揮することが出来る。磁性体が分散メディアとして働き、アゾ鉄化合物の分散を磁性体の分散性の良さが援助し、アゾ鉄化合物の分散性を向上させる。また、これらの磁性体は水分子を吸着し、アゾ鉄化合物が、水分子による帯電に強調を発揮しやすくする効果を持っている。

【0175】また、これらの磁性体は、粒度分布が揃い、その結着樹脂中への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することが出来る。また近年は、トナー粒径の小径化が進んできており、重量平均粒径が2.5~10 $\mu$ mのような場合でも、帯電均一性が促進され、トナーの凝集性も軽減され、画像濃度の向上、カブリの改善等現像性が向上する。特に、重量平均粒径が2.5~6.0 $\mu$ mのトナーにおいてはその効果は顕著であり、極めて高精細な画像が得られる。重量平均粒径は2.5 $\mu$ m以上である方が十分な画像濃度が得られて好ましい。一方で、トナーの小粒径化が進むとアゾ鉄化合物の遊離も生じやすくなるが、本発明のトナーは帯電均一性に優れているので多少のアゾ鉄化合物が存在してもスリーブ汚染の影響を受けにくくなる。磁性トナーは、重量平均粒径が好ましくは2.5~10 $\mu$ m（より好ましくは、2.5~6.0 $\mu$ m）が良い。非磁性トナーの場合でも、重量平均粒径は2.5~10 $\mu$ m（より好ましくは2.5~6.0 $\mu$ m）が良い。

【0176】トナーの重量平均粒径及び粒度分布の測定はコールターカウンター法を用いて行うことができるが、例えばコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることが可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、2.00 $\mu$ m以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D4)を算出する。

【0177】チャンネルとしては、2.00~2.52 $\mu$ m未満；2.52~3.17 $\mu$ m未満；3.17~4.00 $\mu$ m未満；4.00~5.04 $\mu$ m未満；5.04~6.35 $\mu$ m未満；6.35~8.00 $\mu$ m未

満; 8.00~10.08 $\mu\text{m}$ 未満; 10.08~12.70 $\mu\text{m}$ 未満; 12.70~16.00 $\mu\text{m}$ 未満; 16.00~20.20 $\mu\text{m}$ 未満; 20.20~25.40 $\mu\text{m}$ 未満; 25.40~32.00 $\mu\text{m}$ 未満; 32.00~40.30 $\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを用いる。

【0178】本発明における磁性酸化鉄に含有される異種元素の含有率は、磁性酸化鉄を基準として0.05~10質量%であることが好ましい。更に好ましくは0.1~7質量%であり、特に好ましくは0.2~5質量%、更には0.3~4質量%である。異種元素の含有率が上記範囲よりも少なすぎる場合には、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性、帯電均一性が得られにくくなる。また、異種元素の含有量が上記範囲よりも多すぎる場合には、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0179】また、これら異種元素の含有分布において、磁性体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。たとえば、酸化鉄の鉄元素の溶解率が20%のときの異種元素の溶解率が、全異種元素の存在量の20~100%であることが好ましい。さらには25~100%がよく、30~100%が特に好ましい。異種元素の表面存在量を多くすることにより、分散効果や電気的拡散効果を、より向上させることができる。

【0180】これらの磁性体は個数平均粒径が0.05~1.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらには0.1~0.5 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。磁性体はBET比表面積が2~40 $\text{m}^2/\text{g}$ （より好ましくは、4~20 $\text{m}^2/\text{g}$ ）のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場795.8kA/m下で飽和磁化が10~200 $\text{Am}^2/\text{kg}$ （より好ましくは、70~100 $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）、残留磁化が1~10.0 $\text{Am}^2/\text{kg}$ （より好ましくは、2~20 $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）、抗磁力が1~30kA/m（より好ましくは、2~15kA/m）であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、20~200質量部で好ましく用いられる。より好ましくは40~150質量部で用いられる。

【0181】磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080（理学電機工業（株）社製）を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定することができる。元素分布については、塩酸又はフッ酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光（ICP）により測定し、各元素の全溶解時の温度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めることにより得られる。

【0182】また、磁性酸化鉄の個数平均径は、透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザー等で測定することにより求めることができる。磁性体の磁気特

性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業社製）を用いて外部磁場795.8kA/mの下で測定した値である。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0183】本発明のトナーはワックスを含有してもよい。本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えばパラフィンワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、マイクロクリスタリンワックスおよびその誘導体、フィッシュアトロブシュワックスおよびその誘導体、ポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックスおよびその誘導体などである。誘導体には酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0184】本発明のトナーにおいては、これらのワックス総含有量は、結着樹脂100質量部に対し、0.1~15質量部で用いられ、好ましくは0.5~12質量部で用いるのが効果的である。また、複数のワックスを併用してもよい。

【0185】本発明のトナーは、さらに着色剤を含有する。本発明のトナーに使用できる着色剤としては、上記磁性酸化鉄の他、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料として、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要充分な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部の添加量が良い。また、同様の目的で、更に染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.3~10質量部の添加量が良い。

【0186】本発明においては、さらに、シリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機酸化物や、カーボンブラック、フッ化カーボンの如き粒径の細かい粒子の無機微粉体をトナー粒子に外添することが好ましい。

【0187】シリカ、アルミナまたは酸化チタン微粉体は、トナー粒子表面に分散させた時に細かい粒子となる方が流動性付与性が高くなるので好ましい。個数平均粒径としては5~200nmになるものが良く、さらに好ましくは10~100nmが良い。BET法で測定した窒素吸着による比表面積では30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に60~400 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲のものが母体微粉体として好ましく、表面処理された微粉体としては、20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に40~300 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲のものが好ましい。

【0188】これらの微粉体の適用量は、トナー粒子1

00質量部に対して、0.03~5質量部添加した時に適切な表面被覆率になる。

【0189】本発明に用いる無機微粉体の疎水化度としては、メタノールウェッタビリティで30%以上の値を示すのが好ましく、更に好ましくは50%以上である。疎水化処理剤としては、含ケイ素表面処理剤であるシラン化合物とシリコンオイルが好ましい。

【0190】例えば、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシランや、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等のシラン化合物を用いることができる。

【0191】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として使用しても良い。キャリアの抵抗値は、キャリア表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのが良い。

【0192】キャリア表面を被覆する樹脂としては、ステレン-アクリル酸エステル共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂或いは、これらの混合物を用いることができる。

【0193】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄等の酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの合金を用いることができる。また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。

【0194】また、トナーの現像性、耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンなどの金属酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム等の金属塩；カオリンなどの粘土鉱物；アパタイトなどリン化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素などのケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトなどの炭素粉末が挙げられる。中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムな

どが好ましい。

【0195】さらに、次のような滑剤粉末をトナーに添加することもできる。ポリフルオルエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；フッ化カーボンなどのフッ素化合物が挙げられる。

【0196】本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

【0197】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Bus社製）；TEM型押出機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMJジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシュール、マイクロクラッシュファイアー、スペディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒な

どをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、  
 ウルトラスニック（兎栄産業社製）；レゾナシーブ、ジ  
 ャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシ  
 ステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社  
 製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロ  
 シフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられ

＜高分子量成分の製造例 C-1＞

- ・スチレン
- ・アクリル酸 n-ブチル
- ・メタクリル酸
- ・2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）  
 プロパン

上記各成分を、4つフラスコ内でキシレン 200 質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し 120℃ に昇温させた後 4 時間かけて滴下した。更に、キシレン 還流下で重合を完了した。このようにして得られた樹脂を C-1 とする。

【0200】＜高分子量成分の製造例 C-2＞製造例 C-1 において、スチレン 75 質量部、アクリル酸 n-ブチル 23 質量部、マレイン酸モノブチル 2 質量部、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン 0.6 質量部に変えた以外は製造例 C-1 と同様にして樹脂 C-2 を得た。

【0201】＜高分子量成分の製造例 C-3＞製造例 C-1 において、スチレン 80 質量部、アクリル酸 n-ブチル 19 質量部、メタクリル酸 1 質量部、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン 2 質量部に変え、フラスコ内の温度を 130℃ に変更した以外は製造例 C-1 と同様にして樹脂 C-3 を得た。

【0202】＜高分子量成分の製造例 C-4＞製造例 C-1 において、スチレン 80 質量部、アクリル酸 n-ブチル 20 質量部、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチル

＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例 A-1＞

- ・高分子量成分樹脂 C-1
- ・スチレン
- ・アクリル酸 n-ブチル
- ・メタクリル酸
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド

上記材料のうちモノマー及び重合開始剤をキシレン 200 質量部中に 4 時間かけて滴下した。更に、キシレン 還流下で重合を完了し、C-1 の重合溶液を樹脂成分が 25 質量部相当になるように添加し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂を A-1 とする。

【0207】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例 A-2＞製造例 A-1 において、高分子量成分樹脂 C-2 を 25 質量部、スチレン 59.8 質量部、アクリル酸 n-ブチル 15 質量部、メタクリル酸 0.2 質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.

る。

【0198】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。また、実施例中「部」は「質量部」を意味する。

【0199】

78.5 質量部

20 質量部

1.5 質量部

1.0 質量部

ルパーオキシシクロヘキシル）プロパン 1 質量部に変えた以外は製造例 C-1 と同様にして樹脂 C-4 を得た。

【0203】＜高分子量成分の製造例 C-5＞製造例 C-1 において、スチレン 72 質量部、アクリル酸 n-ブチル 18 質量部、メタクリル酸 10 質量部、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン 1 質量部に変えた以外は製造例 C-1 と同様にして樹脂 C-5 を得た。

【0204】＜高分子量成分の製造例 C-6＞製造例 C-1 において、スチレン 81.8 質量部、アクリル酸 n-ブチル 18 質量部、マレイン酸モノブチル 0.2 質量部、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン 1 質量部に変えた以外は製造例 C-1 と同様にして樹脂 C-6 を得た。

【0205】＜高分子量成分の製造例 C-7＞製造例 C-1 において、スチレン 80 質量部、アクリル酸 n-ブチル 19 質量部、メタクリル酸 1 質量部、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン 0.2 質量部に変え、フラスコ内の温度を 110℃ に変更した以外は製造例 C-1 と同様にして樹脂 C-7 を得た。

【0206】

- 25 質量部
- 60.2 質量部
- 14 質量部
- 0.8 質量部
- 2 質量部

7 質量部に変えた以外は製造例 A-1 と同様にして樹脂 A-2 を得た。

【0208】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例 A-3＞製造例 A-1 において、高分子量成分樹脂 C-3 を 25 質量部、スチレン 68 質量部、アクリル酸 n-ブチル 6 質量部、メタクリル酸 1 質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 6 質量部に変えた以外は製造例 A-1 と同様にして樹脂 A-3 を得た。

【0209】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例 A-4＞製造例 A-1 において、高分子量成分樹脂 C-4 を 25 質量部、スチレン 61 質



量部、アクリル酸 $n$ -ブチル14質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド2.4質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-4を得た。

【0210】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-5＞製造例A-1において、高分子量成分樹脂C-5を25質量部、スチレン58質量部、アクリル酸 $n$ -ブチル14質量部、メタクリル酸3質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド2.4質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-5を得た。

【0211】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-6＞製造例A-1において、

＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-1＞

- ・スチレン
- ・アクリル酸 $n$ -ブチル
- ・メタクリル酸グリシジル
- ・ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド

75質量部

18質量部

7質量部

5質量部

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し120℃に昇温させた後4時間かけて滴下した。更に、キシレン還流後下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂をB-1とする。

【0214】＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-2＞製造例B-1において、スチレン75.7質量部、アクリル酸 $n$ -ブチル20質量部、メタクリル酸グリシジル4.3質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド1質量部に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-2を得た。

【0215】＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-3＞製造例B-1において、スチレン75.7質量部、アクリル酸 $n$ -ブチル20質量部、メタクリル酸グリシジル4.3質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド10質量部に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-3を得た。

【0216】＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-4＞製造例B-1において、スチレン60質量部、アクリル酸 $n$ -ブチル20質量部、メタクリル酸グリシジ

高分子量成分樹脂C-6を50質量部、スチレン42質量部、アクリル酸 $n$ -ブチル8質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド2質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-6を得た。

【0212】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-7＞製造例A-1において、高分子量成分樹脂C-7を25質量部、スチレン59質量部、アクリル酸 $n$ -ブチル15質量部、メタクリル酸1質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド0.5質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-7を得た。

【0213】

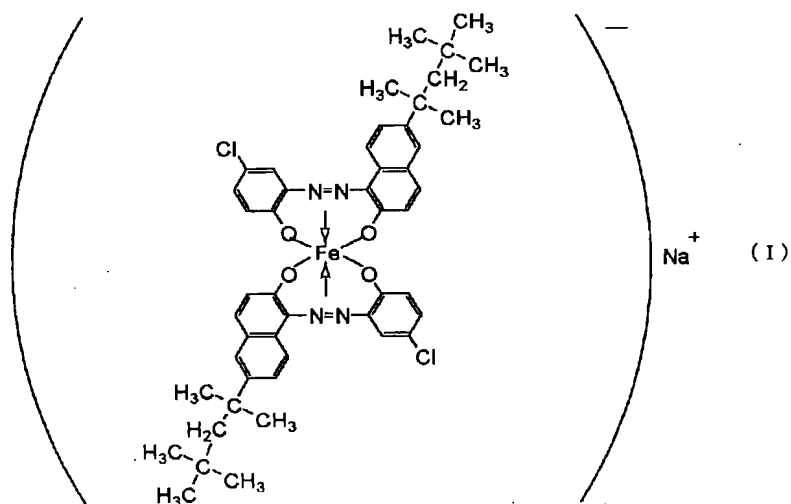
ル20質量部、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド5質量部に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-4を得た。

【0217】＜アゾ鉄化合物製造例1＞4-クロロ-2-アミノフェノールと6- $t$ -オクチル-2-ナフトールの一般的なジアゾカップリング反応により合成したモノアゾ化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に加えて撹拌した。この溶液に炭酸ナトリウムを加えて70℃に昇温させ、硫酸鉄(II)・7水和物を加えて5時間反応させた。その後室温まで放冷させた後、析出した生成物を濾取してイソプロパノール中に加え、70℃で加熱溶解したあと室温まで放冷し、アゾ鉄化合物を結晶化した。この反応液を水に分散させ、ろ過・水洗し、乾燥させて、下記式で表されるアゾ鉄化合物(I)を得た。アゾ鉄化合物(I)の結晶化度は98.0%であった。

【0218】アゾ鉄化合物(I)のX線回折スペクトルを図1に示す。

【0219】

【化21】

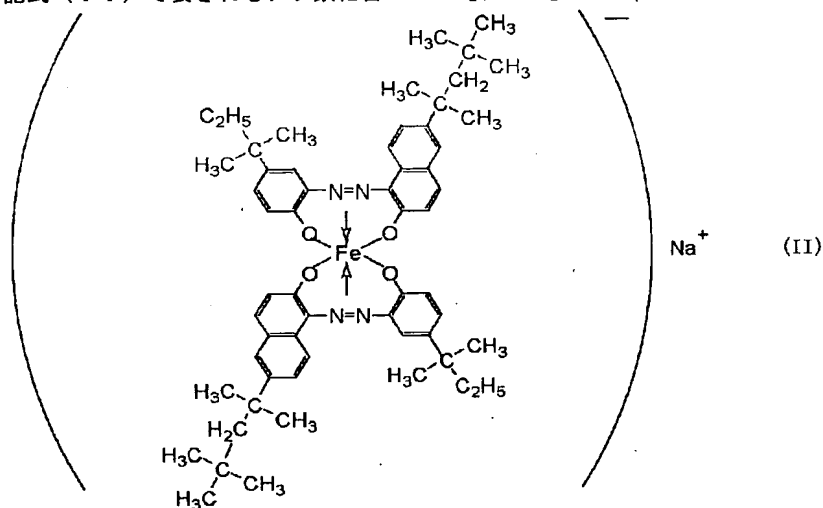


【0220】＜アゾ鉄化合物製造例2＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に4-tert-ペンチル-2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(I I)で表されるアゾ鉄化合物

(I I)を得た。アゾ鉄化合物(I I)の結晶化度は97.2%であった。

【0221】

【化22】

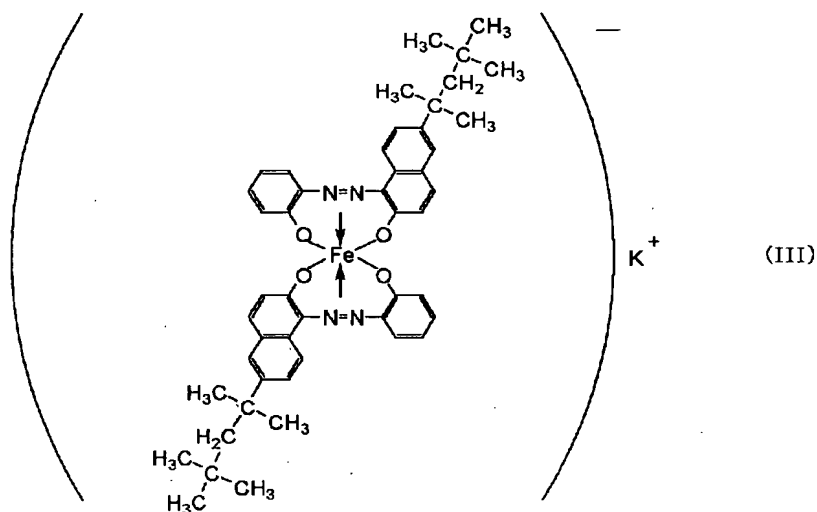


【0222】＜アゾ鉄化合物製造例3＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-アミノフェノール、炭酸カリウムを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(I I I)で表されるアゾ鉄化合物

(I I I)を得た。アゾ鉄化合物(I I I)の結晶化度は96.8%であった。

【0223】

【化23】

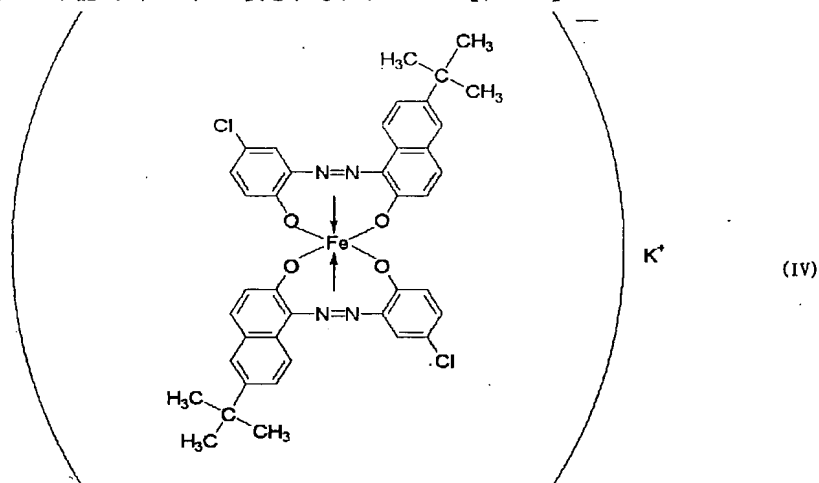


【0224】＜アゾ鉄化合物製造例4＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に6-tert-ブチル-2-ナフトール、炭酸カリウムを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(IV)で表されるアゾ

鉄化合物(IV)を得た。アゾ鉄化合物(IV)の結晶化度は95.8%であった。

【0225】

【化24】

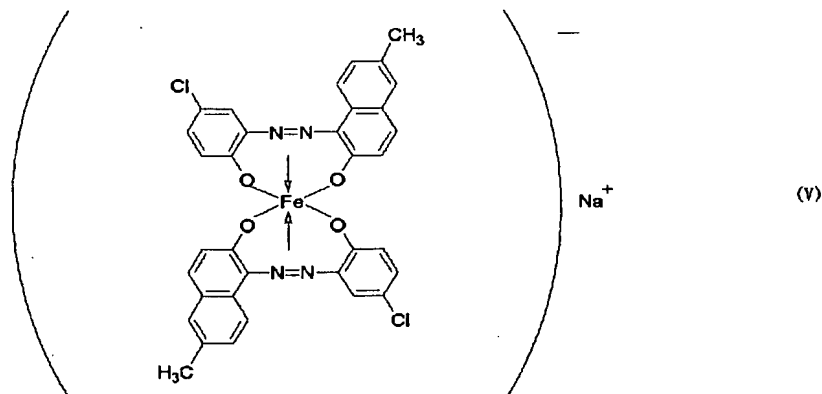


【0226】＜アゾ鉄化合物製造例5＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に6-メチル-2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(V)で表されるアゾ鉄化合物(V)を得

た。アゾ鉄化合物(V)の結晶化度は83.0%であった。

【0227】

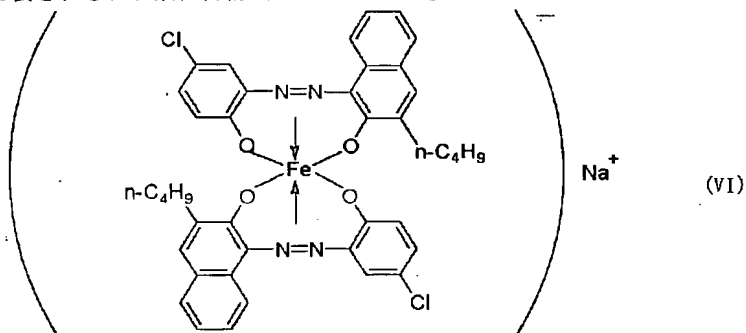
【化25】



【0228】＜アゾ鉄化合物製造例6＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に3-*n*-ブチル2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(VI)で表されるアゾ鉄化合物(VI)

を得た。アゾ鉄化合物(VI)の結晶化度は84.8%であった。

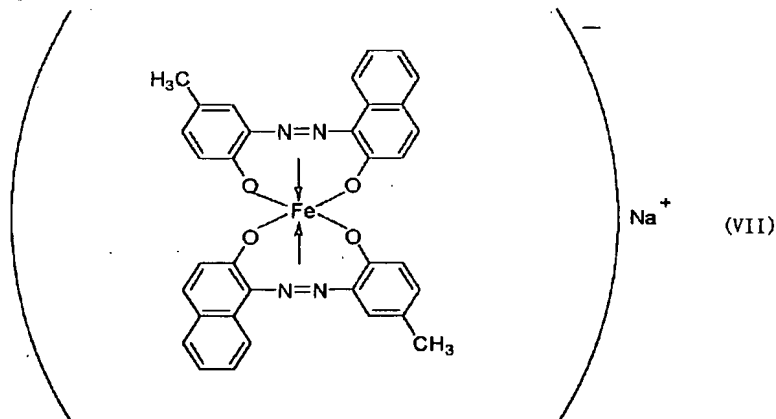
【0229】  
【化26】



【0230】＜アゾ鉄化合物製造例7＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-ナフトールと、4-メチル-2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(VII)で表さ

れるアゾ鉄化合物(VII)を得た。アゾ鉄化合物(VII)の結晶化度は72.2%であった。

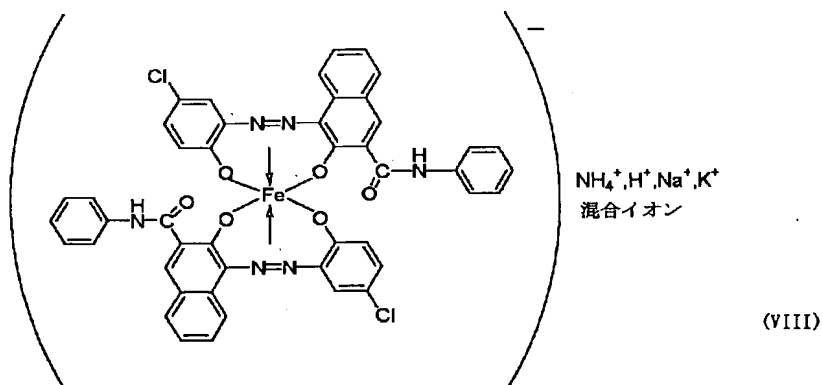
【0231】  
【化27】



【0232】＜アゾ鉄化合物製造例8＞アゾ鉄化合物製造例1において、上記化合物38をアゾ鉄化合物製造例1の方法に準じて金属化し下記式(VIII)で表されるアゾ鉄化合物(VIII)を得た。添加剤を調整しカウンターイオンには下記のようなイオンの混合物にし

た。アゾ鉄化合物(VIII)の結晶化度は95.6%であった。

【0233】  
【化28】

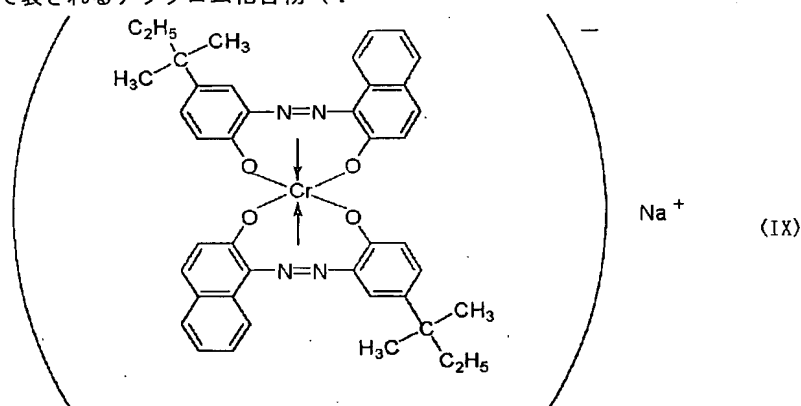


【0234】＜アゾクロム化合物製造例9＞アゾ鉄化合物製造例1において、2ナフトールと、4-*tert*-ペンチル-2-アミノフェノールと、蟻酸クロム(III)を用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(IX)で表されるアゾクロム化合物(I

X)を得た。アゾクロム化合物(IX)の結晶化度は90.7%であった。

【0235】

【化29】

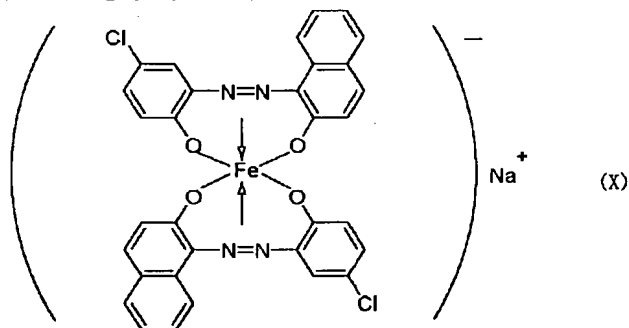


【0236】＜アゾ鉄化合物製造例10＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(X)で表されるアゾ鉄化合物(X)を得た。アゾ鉄化

合物(X)の結晶化度は89.6%であった。

【0237】

【化30】



【0238】＜アゾ鉄化合物製造例11＞アゾ鉄化合物製造例7において、イソプロパノール中での結晶化過程を行わずに、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中での反応液を水に分散させ、ろ過・水洗し、乾燥させ

て、アモルファス状のアゾ鉄化合物(XI)を得た。アゾ鉄化合物(XI)の結晶化度は13.8%であった。

【0239】

【表1】

7711酸または7712酸含有ビニル樹脂

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
高分子量成分	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
高/低(※1)	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75	50/50	25/75
P1Mw(※2)	10800	24400	2400	8100	8300	10500	85400
P2Mw(※3)	16万	51万	8万	18万	19万	29万	125万
酸価(mgKOH/g)	7.4	3	8.2	0	35.1	0.4	7.9
Tg	57.8	58.4	56.1	57.3	57.4	57.2	58.2
THF不溶分	0	0	0	0	0	0	0

※1: 高分子量成分樹脂と低分子量成分樹脂との含有割合

※2: 低分子量側ビニル(P1)のビニル分子量

※3: 高分子量側ビニル(P2)のビニル分子量

【0240】

【表2】

7711酸含有ビニル樹脂

	B-1	B-2	B-3	B-4
Mw	20300	61200	2300	19800
酸価(eq/kg)	0.6	0.3	0.3	1.3
THF不溶分	0	0	0	0

【0241】＜磁性体製造例＞磁性酸化鉄の生成において、添加する元素の塩の種類および添加量を変化させ、さらにpHを調整することにより、表3に示す磁性体a～cを得た。なお、表3中の含有元素の量は、磁性酸化鉄を基準とした質量%である。

【0242】

【表3】

磁性体	含有元素 (質量%)	個数平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	鉄元素の溶解率が20% の時の元素の溶解率 (%)	鉄元素の溶解率が20% の時のAl元素の溶解率 (%)	飽和磁化 ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	残留磁化 ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	抗磁力 (kAm)
磁性体 a	珪素 0.5、Al 0.2	0.22	71.3	99.5	85.1	5.3	5.2
磁性体 b	珪素 0.5	0.20	60.4	-	82.3	4.0	3.7
磁性体 c	-	0.21	-	-	84.6	4.7	4.7

- ・ 上記結着樹脂 1
- ・ マグネタイト
- ・ ポリエチレンワックス
- ・ 鉄アゾ化合物 (I)

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、 $150^\circ\text{C}$ に設定した二軸混練押し出し機によって、熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎物を更に風力分級機で分級し、重量平均径  $8.0\mu\text{m}$  の分級微粉体 (トナー粒子) を得た。得られた分級微粉体は、グリシジル基含有ビニル樹脂 (B-1) を添加していないものに比べ、熔融混練時の熔融粘度の上昇がみられ、架橋反応していることを確認した。さらに、カルボキシル基とグリシジル基の反応

【0243】 [実施例1] 製造例A-1で得られたアクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂 (樹脂A-1) 95質量部及び製造例B-1で得られたグリシジル基含有ビニル樹脂 (樹脂B-1) 5質量部を、ヘンシェルミキサーにて混合後、二軸混練押出機にて  $200^\circ\text{C}$  で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂1を得た。

【0244】

100質量部  
90質量部  
4質量部  
2質量部

により、架橋成分が生成し、トナー化によりTHF不溶分が生成した。

【0245】 この磁性トナー粒子100質量部と、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体 (BET  $120\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.2質量部とを、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き  $100\mu\text{m}$  のメッシュで篩い負帯電磁性トナー1を調製した。このトナーの物性を表4に示した。

【0246】 得られたトナー1のGPCにおける分子量

分布、重量平均径および酸価の測定を行った。GPCにおける分子量分布は以下の条件で測定した。

【0247】40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラハイドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料のTHF溶液を約100 $\mu$ l注入して測定を行った。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料（東ソー社製のF-850、F-80、F-4、A-2500、F-450、F-40、F-2、A-1000、F-288、F-20、F-1、A-500、F-128、F-10、A-5000）により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。カラムとしては、昭和電工社製のshodex GPCKF-801、802、803、804、805、806、807、800Pを組み合わせたものを用いた。

【0248】GPC測定用の試料は以下のようにして作製した。トナーをTHFに入れ、数時間放置した後、十分振とうして良く混ぜ（トナーの合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上放置した。このとき、THF中へのトナーの放置時間が24時間以上となるようにした。その後、サンプル処理フィルター（マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製）を通過させたものを、GPCの測定試料とした。試料濃度は、樹脂成分が0.1mg/mlとなるように調整した。

【0249】酸価およびトナーの重量平均径は、発明の実施の形態において述べた方法と同様の方法を用いて測定した。

【0250】トナー物性を表4に示す。このトナー1を100質量部と疎水性シリカ微粉体1.2質量部とをヘンシェルミキサーで混合して現像剤を調製した。

【0251】次に、この調製された現像剤を以下に示すような方法によって評価した。評価結果を表5に示す。

【0252】（画出し試験）上記トナーをプロセスカートリッジに入れ、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンターLasarJet 4100を用いた。このプロセススピードは140mm/secであった。

【0253】図2に本発明に用いることができるプロセスカートリッジの一例を示す。図2において、1は現像装置、2はトナー容器、3はドラム状の静電潜像保持体（感光体ドラム）、6は現像スリーブ、7はクリーニングブレード、8はトナー層厚規制部材としての弾性ブレード、9はブレード支持部材、13はトナー、14はクリーナ、15は磁石、18はプロセスカートリッジを示す。

【0254】上記設定条件で高温高湿環境下（32.5℃、相対湿度80%）および低温低湿環境下（15℃、相対湿度10%）において画出し試験（画像形成試験）を行い、得られた画像を下記の項目について評価した。

プリントモードは2枚/20secとした。

【0255】（1）画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/m<sup>2</sup>）に10000枚プリントアウトし、プリント開始時及び終了時の画像濃度の評価を行った。なお、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0256】（2）カブリ

通常の複写機用普通紙（75g/m<sup>2</sup>）に10000枚プリントアウトし、プリント開始時及び終了時のカブリの評価を行った。リフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した転写紙の白色度と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度との比較からカブリを算出した。数値が低いほどカブリが少ない。

【0257】（3）トナー消費量

上記画出し試験機を用いて常温常湿環境（23℃、60%RH）で1000枚画出し後、600dpiの10ドット横線パターンで潜像ライン幅が約420 $\mu$ mになるように設定し、A4サイズ紙に印字率4%の画像を5000枚出力し、現像器内のトナー量の変化から消費量を求めた。さらにベタ黒画像を出力し、このときの画像濃度を確認した。

【0258】（低温定着性、耐高温オフセット性）上記トナーをプロセスカートリッジに入れ、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンターLasarJet 4100を用いた。このプロセススピードは140mm/secであった。更に加熱加圧ローラ定着器の加熱ローラの表面温度を120～250℃まで外部から変更できるように改造する以外は、上述の画出し試験で用いた装置と同様の条件を設定した。この加熱ローラ表面の設定温度を5℃刻みに変更させながら常温常湿環境下（25℃、相対湿度60%）にて画像サンプルのプリントアウトを行った。

【0259】（4）低温定着性

上記画像サンプルのプリントアウト終了後の試験紙に4.9kPa（50g/cm<sup>2</sup>）の加重をかけながら柔らかな薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（%）が10%以下である最低の温度を定着開始温度として評価を行った。なお、試験紙は定着性に厳しい複写機用普通紙（90g/m<sup>2</sup>）を使用した。

【0260】（5）耐高温オフセット性

画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、画像上の汚れの程度により耐高温オフセット性を評価した。表5には、画像上の汚れの発生しない最高温度を高温オフセットフリー始点として示した。なお、試験紙としてオフセットの発生しやすい複写機用普通紙（60g/m<sup>2</sup>）を使用した。

【0261】（6）飛び散り評価レベル

本実施例中において飛び散りの評価は、グラフィカルな



画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、文字ラインにおける飛び散りよりも、より飛び散りやすい100 $\mu$ mラインでの飛び散り評価である。その評価ランク基準は下記の通りである。

A：全く飛び散りがない。

B：飛び散り部分が数カ所存在するが、実用上問題のないレベル。

C：飛び散り部分が多数存在し、実用上問題となるレベル。

D：全てのライン画像で飛び散りが無数に発生。

【0262】(7) 耐ブロッキング性評価

【耐ブロッキング性評価】約10gのトナーを100ccのポリカップに入れ、50℃で3日間放置した後、トナーへの影響を目視で評価した。

A：非常に良好（変化なし）

B：良好（凝集体が見られるが容易にほぐれる）

C：実用可（ほぐれにくい）

D：実用不可（ケーキング）

【0263】(8) 加圧ローラー汚れ

加圧ローラー汚れ性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし4000枚後の加圧ローラー汚れの程度により評価した。

A：画像、加圧ローラー共に汚れがない

B：加圧ローラーに軽微な汚れ発生したが画像上は問題ないレベル

C：加圧ローラーに著しい汚れが発生し、画像上にも汚れが発生した

【0264】【実施例2～15】表4に記載されているようにトナーの処方を変えた以外は、実施例1と同様の方法を用いてトナー2～15を製造し、トナー1と同様

の方法により物性の測定を行った。結着樹脂は樹脂Aと樹脂Bを実施例1と同様に調整し結着樹脂1～8とした。トナー物性を表4に示す。これらトナー2～15について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0265】【比較例1】実施例1において、アゾ鉄化合物(I)の代わりにアゾクロム化合物(IX)を用い、さらに表4に記載されているようにトナーの処方を変えた以外は、実施例1と同様の方法を用いてトナー16を製造し、トナー1と同様の方法により物性の測定を行った。トナー物性を表4に示す。このトナー16について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0266】【比較例2】実施例1において、アゾ鉄化合物(I)の代わりに荷電制御剤(X)を用い、更に表4に記載されているようにトナーの処方を代えた以外は実施例1と同様の方法を用いてトナー17を製造し、トナー1と同様の方法により物性の測定を行った。トナー物性を表4に示す。トナー17について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0267】【比較例3、4、5】表4に記載されているようにトナーの処方を変えた以外は、実施例1と同様の方法を用いてトナー18、19、20を製造し、トナー1と同様の方法により物性の測定を行った。結着樹脂は樹脂Aと樹脂Bを実施例1と同様に調整し結着樹脂1～8とした。トナー物性を表4に示す。これらトナー18、19、20について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0268】

【表4】

	英1	英2	英3	英4	英5	英6	英7	英8	英9	英10	英11	英12	英13	英14	英15	比1	比2	比3	比4	比5
例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
特許権	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	1	1	1	1	6	7	8
ポリオキサ 含有性脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-5	A-6	A-1	A-1	A-1	A-1	A-4	A-6	A-1
ポリオキサ 含有性脂	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-4	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-4	-
ポリオキサ1当量 に対するポリ オキサの当量	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.47	0.1	0.13	0.11	0.19	0.19	0.19	0.19	0	11.8	0
荷電制御剤	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XI	I	I	I	I	I	I	IX	X	XI	XI	XI
磁性体	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	c	a	a	a	a	a
酸価 (1/g)	7.0	6.8	7.1	7.1	6.9	6.6	6.7	7.2	7.1	1.9	6.7	32.0	7.0	6.9	6.9	6.9	7.1	0.0	0.2	7.9
ポリオキサ 分子重 ( $\times 10^{-3}$ )	9700	10000	9300	9200	9500	10200	9800	9600	10100	23100	2300	7000	52500	9700	10000	9800	9500	9200	10600	10000
ポリオキサ1	25.0万	24.9万	25.5万	24.0万	25.2万	26.1万	24.6万	25.1万	25.7万	238万	8.0万	18.1万	131万	24.7万	25.0万	24.8万	24.0万	23.0万	27.5万	25.1万
ポリオキサ2	237万	271万	216万	248万	256万	255万	242万	244万	250万	-	-	-	-	238万	241万	240万	245万	-	-	-
ポリオキサ 面積比 (%)	20%	18%	19%	22%	17%	20%	19%	17%	18%	10%	6%	17%	19%	21%	19%	18%	20%	22%	27%	23%
Tg(1/g)	55.3	54.8	54.7	54.9	55.0	54.5	54.2	54.9	55.1	57.3	53.8	55.1	53.0	54.5	54.3	54.3	54.8	54.1	57.0	53.9
THF 不溶分 (%)	21.2%	20.3%	23.1%	21.8%	22.3%	25.1%	21.0%	22.5%	25.8%	16.2%	5.0%	50.1%	10.1%	22.8%	23.5%	24.4%	23.1%	0.07%	19.80%	0.00%
ポリオキサ分子重 ( $M_n$ )	5600	5900	5600	5400	5600	5900	5600	5600	5900	7600	1100	4100	8200	5600	5900	6100	5900	5500	5600	5400
ポリオキサ分子重 ( $M_w$ )	16.1万	17.3万	15.9万	16.0万	16.9万	16.2万	16.5万	17.0万	16.4万	15.2万	6.1万	6.7万	14.4万	16.8万	16.5万	16.4万	16.8万	5.8万	6.4万	6.2万
ポリオキサ平均 ( $\mu m$ )	6.2	6.3	6.3	6.2	6.4	6.3	6.2	6.2	6.2	6.3	6.2	6.3	6.3	6.3	6.2	6.4	6.3	6.3	6.2	6.2

【0269】

【表5】

	例 No.	耐熱性	定着性 (°C)	耐熱性	画像濃度 (高温・高温)		画像濃度 (低温・低温)		カブリ	飛び散り	消費量	加圧ロ-汚れ
					初期	1 万枚耐久後	初期	1 万枚耐久後				
実 1	1	>240	135	A	1.41	1.42	1.45	1.41	0.7	A	35	A
実 2	2	>240	135	A	1.40	1.43	1.41	1.42	0.7	A	35	A
実 3	3	>240	135	A	1.42	1.41	1.42	1.40	0.6	A	36	A
実 4	4	>240	135	A	1.36	1.39	1.40	1.41	1.1	A	38	A
実 5	5	>240	135	A	1.37	1.38	1.38	1.39	1.7	A	41	A
実 6	6	>240	135	A	1.36	1.38	1.37	1.38	1.5	A	40	A
実 7	7	>240	135	A	1.34	1.33	1.34	1.32	2.1	B	45	A
実 8	8	240	140	A	1.23	1.24	1.26	1.23	2.6	C	46	A
実 9	9	240	140	A	1.22	1.23	1.25	1.25	2.8	C	45	A
実 10	10	235	140	A	1.38	1.39	1.40	1.42	1.0	B	36	A
実 11	11	220	130	B	1.33	1.34	1.34	1.30	2.2	B	35	A
実 12	12	>240	145	A	1.35	1.32	1.30	1.34	2.1	B	37	B
実 13	13	>240	150	A	1.32	1.34	1.36	1.33	2.3	B	38	B
実 14	14	>240	135	A	1.41	1.42	1.44	1.42	0.9	A	39	A
実 15	15	>240	135	A	1.40	1.43	1.41	1.45	0.8	A	35	A
比 1	16	235	140	A	1.14	1.09	1.18	1.15	3.6	D	45	B
比 2	17	235	140	A	1.10	1.12	1.12	1.12	3.7	D	46	B
比 3	18	210	140	B	1.22	1.16	1.25	1.19	3.0	D	45	C
比 4	19	235	140	A	1.24	1.19	1.25	1.18	3.2	D	46	B
比 5	20	210	140	B	1.24	1.17	1.24	1.16	3.3	D	47	B

## 【0270】

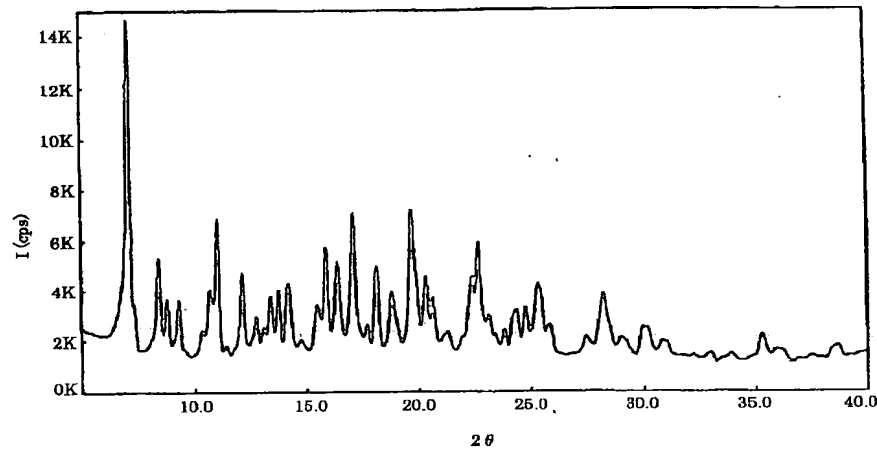
【発明の効果】本発明によれば、長期の使用においても高画質、高画像濃度を維持し、環境安定性に優れ、カブリや飛び散りの少ないライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し、トナー消費量が従来に比べ少ない提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

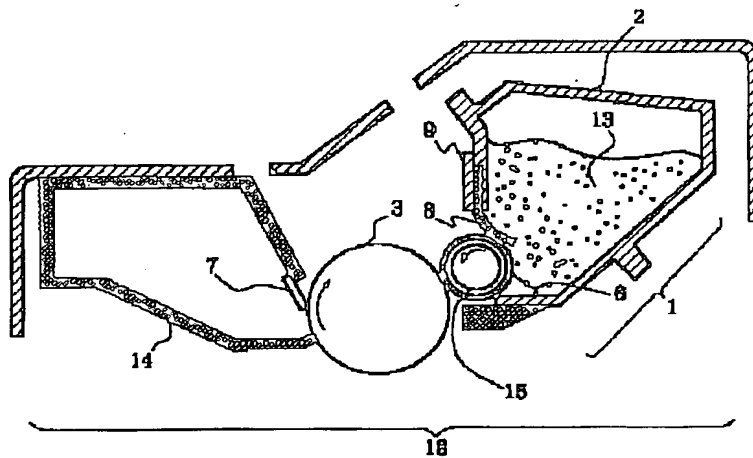
【図 1】本発明のアゾ鉄化合物 (I) の X 線回折スペクトルを示す。

【図 2】本発明に用いることができるプロセスカートリッジの一例を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C09B 45/22

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08

テマコード (参考)

1 0 1  
3 0 1

(72) 発明者 遊佐 寛  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 小川 吉寛  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 山崎 克久  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 森部 修平  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 CA04 CA25 CB03  
CB06 CB13 DA02 EA05 EA06  
EA07 EA10